



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 584 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 09 B 67/24
D 21 H 1/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 5952/81

㉔② Anmeldungsdatum: 15.09.1981

㉔④ Patent erteilt: 29.03.1985

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.03.1985

㉔⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔⑦② Erfinder:
Lacroix, Roger, Dr., Village-Neuf (FR)
Tempel, Ernst, Dr., Riehen

㉔⑤④ Verfahren zur Herstellung konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen.

㉔⑤⑦ Lagerstabile, konzentrierte, wässrige Farbstoffpräparate von wasserlöslichen Farbstoffen werden erhalten, indem man eine wässrige Lösung bzw. Suspension, mindestens eines anionischen Rohfarbstoffes zur Abtrennung von Salzen und Synthesenebenprodukten mit Molekulargewichten unter 500 und teilweisen Abtrennung von Wasser über eine halbdurchlässige, ionische Gruppen enthaltende Membran mit einem Durchmesser der Poren von 0,1 bis 50 nm führt und gegebenenfalls mit weiteren Zusatzmitteln vor und/oder nach dem Durchgang durch die halbdurchlässige Membran versetzt. Die erhaltenen flüssigen Farbstoffpräparate eignen sich für das Färben und Bedrucken von Papier sowie für die Herstellung von Klotzflotten, Färbebädern und Druckpasten zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, vor allem solchen aus Cellulose, synthetischem Polyamid und Wolle.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, konzentrierter, wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung bzw. Suspension, mindestens eines anionischen Rohfarbstoffes zur Abtrennung von Salzen und Synthesenebenprodukten mit Molekulargewichten unter 500 und teilweisen Abtrennung von Wasser über eine halbdurchlässige, ionische Gruppen enthaltende Membran mit einem Durchmesser der Poren von 0,1 bis 50 nm führt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran aus einem Celluloseacetat-Grundgerüst besteht, das durch Umsetzung mit einer reaktive Gruppierungen aufweisenden ionischen Verbindung modifiziert ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran aus einem Celluloseacetat-Grundgerüst besteht, das durch Umsetzung mit einer polyfunktionellen monomeren Verbindung, einem polyfunktionellen Polymer und einer reaktive Gruppierungen aufweisenden ionischen Verbindung modifiziert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran aus einem Grundgerüst besteht, das Polyacrylnitril oder Copolymerisate aus Acrylnitril und anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren enthält, welches durch Umsetzung mit Hydroxylamin und anschliessend Umsetzung mit einer polyfunktionellen monomeren Verbindung, einem polyfunktionellen Polymer und einer reaktive Gruppierungen aufweisenden ionischen Verbindung modifiziert ist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zusatzmittel gegenüber den anionischen Farbstoffen inerte oberflächenaktive Substanzen, Puffersubstanzen, Textilhilfsmittel, Lösungsvermittler, schaumdämpfende Hilfsmittel, Gefrierschutzmittel, Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmende Stoffe verwendet.

6. Lagerstabile, konzentrierte, wässrige Farbstoffpräparate von wasserlöslichen Farbstoffen, erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

7. Farbstoffpräparate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines anionischen Farbstoffes, 90 bis 40 Gew.-% Wasser und höchstens 1 Gew.-% Inertsalz, und gegebenenfalls 0,1 bis 30 Gew.-% weitere Zusätze enthalten.

8. Farbstoffpräparate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an anorganischem Inertsalz von höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das flüssige Präparat, enthalten.

9. Verwendung der stabilen, konzentrierten, wässrigen Präparate nach Anspruch 6 zum Färben und Bedrucken von Papier.

10. Das nach der Verwendung gemäss Anspruch 9 gefärbte oder bedruckte Papier.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lagerstabiler, konzentrierter wässriger Farbstoffpräparate von anionischen Farbstoffen, die Farbstoffpräparate als solche sowie deren Verwendung zum Bedrucken und Färben von Papier.

Die Verwendung von wasserlöslichen Farbstoffen in der Form konzentrierter wässriger Lösungen, die in der Technik oft als «flüssige Farbstoffe» bezeichnet werden, hat in den letzten Jahren für das Färben von Papier und Textilien technische Bedeutung erlangt. Die Hauptvorteile solcher «flüssigen Farbstoffe» gegenüber pulverigen Farbstoffen sind die Vermeidung des Staubes bei der Handhabung und die Leichtigkeit und Geschwindigkeit, mit der die «flüssigen Farbstoffe» abgemessen werden können, insbesondere beim Ansetzen von Druckpasten sowie von Klotz- und Färbeflotten, ferner die Vermeidung von Benetzungsproblemen durch Klumpenbildung, und fleckige Färbungen durch ungelöste Farbstoffpartikel. Solche flüssige Formulierungen sollten hoch konzentriert (mindestens 10 Gew.-% und vorzugsweise mehr als 15 Gew.-% Farbstoffgehalt) und mindestens über mehrere Monate in einem breiten Temperaturbereich (-10°C bis $+40^{\circ}\text{C}$) unverändert, d. h. ohne Veränderung der Gebrauchseigenschaften, haltbar sein.

Im Idealfall besteht ein «flüssiger Farbstoff» aus einer wässrigen Lösung des Farbstoffs, wobei die Probleme der Beseitigung oder Rückgewinnung, die bei Verwendung organischer Lösungsmittel anstelle von Wasser auftreten, vermieden werden. Oft aber reicht die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser nicht aus, um wässrige Lösungen in der für eine Verwendung als «flüssige Farbstoffe» gewünschten Konzentration, d. h. wenigstens 15 Gew.-%, zu ergeben.

Bei vielen anionischen wasserlöslichen Farbstoffen ist es jedoch ein besonderes Problem, solche wässrigen flüssigen Formulierungen herzustellen, da diese oft zu wenig löslich sind und daher nicht genügend konzentrierte, lagerstabile Formulierungen ergeben. Zudem kommt bei den sogenannten Faserreaktivfarbstoffen noch hinzu, dass sie beim Lagern zu chemischen Reaktionen neigen, die die Färbereigenschaften der Farbstoffe beeinträchtigen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Herstellung konzentrierter, über mehrere Monate stabiler Flüssigpräparate von reaktiven sowie nichtreaktiven anionischen Farbstoffen, die sich insbesondere für das Färben und Bedrucken von Papier sowie für die Herstellung von Klotzflotten, Färbebädern und Druckpasten zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien eignen.

Diese Lösung bietet sich in einem Verfahren an, das direkt vom Rohfarbstoff ausgeht, welchen man mittels einer spezifischen Membran entsalzt. Man erhält lagerstabile, konzentrierte Flüssigformulierungen.

Um die genannten Probleme zu lösen hat man in der DE-AS 22 04 725, DE-OS 2 805 891 und DE-OS 2 948 292 vorgeschlagen, flüssige Farbstoffpräparate unter Verwendung eines Membrantrennverfahrens herzustellen. Die Flüssigformulierungen, die gemäss der erfindungsgemässen Verfahren erhalten werden, weisen gegenüber denjenigen, welche gemäss diesen Druckschriften erhalten werden, verbesserte Produkteigenschaften, z. B. Lagerstabilität auf.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine wässrige Lösung bzw. Suspension mindestens eines anionischen Rohfarbstoffes zur Abtrennung von Salzen und Synthesenebenprodukten mit Molekulargewichten unter 500 und teilweisen Abtrennung von Wasser über eine halbdurchlässige, ionische Gruppen enthaltende Membran mit einem Durchmesser der Poren von 0,1 bis 50 nm führt und gegebenenfalls mit weiteren Zusatzmitteln vor und/oder nach dem Durchgang durch die halbdurchlässige Membran versetzt. Man erhält so lagerstabile, konzentrierte Farbstofflösungen auf rein wässriger Basis, die einen Inertsalzgehalt unter 1 % aufweisen.

Unter inerten Salzen (bzw. Elektrolyten) werden solche verstanden, welche von der Neutralisation und/oder dem Aussalzen des Farbstoffes aus der Synthese herrühren und in der Syntheselösung bzw. -suspension mitgeführt werden, wie Alkali- oder Erdalkali-Salze, beispielsweise Ammonium-, Magnesium-, Natrium- bzw. Kaliumchlorid, -sulfat oder -hydrogensulfat, vor allem Natriumchlorid.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen lagerstabilen, konzentrierten wässrigen Farbstoffpräparate sowie ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Papier und zur Herstellung von Klotzflotten, Färbebädern und Druckpasten, die zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien, vor allem solchen aus Cellulose, synthetischem Polyamid und Wolle verwendet werden.

Die erfindungsgemäss verwendbaren anionischen wasserlöslichen Farbstoffe können verschiedenen Farbstoffklassen angehören.

Als erfindungsgemäss verwendbare, wasserlösliche anionische Farbstoffe kommen vor allem in Frage saure Farbstoffe, wie Direktfarbstoffe (sogenannte anionische Papierfarbstoffe), Reaktivfarbstoffe, und sogenannte Wollfarbstoffe, wie Metallkomplex-, Chromierungs-, Entwicklungs- und Beizenfarbstoffe. Chemisch gesehen handelt es sich um wasserlösliche, vorzugsweise sulfonsäure- bzw. carbonsäuregruppenhaltige metallfreie oder metallhaltige und metallisierbare Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, Pyrazolon-, Thioxanthon-, Oxazin-, Stilben-, Formazan-, Anthrachinon-, Nitro-, Methin-, Styryl-, Azastyryl-, saure Triphenylmethan-, Xanthon-, Naphthazarin-, Chinophthalon- oder Phthalocyaninfarbstoffe, und insbesondere Farbstoffe der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninreihe, die gegebenenfalls eine faserreaktive Gruppe enthalten.

Als wasserlösliche Metallkomplexfarbstoffe kommen sulfonsäure- bzw. carbonsäuregruppenhaltige Metallkomplexfarbstoffe, beispielsweise 1:1- oder 1:2-Metallkomplexe von Azo- oder Azomethinfarbstoffen oder metallisierte Phthalocyanine, insbesondere Kupfer- und Nickelphthalocyanine, in Betracht. Bei den 1:1- und 1:2-Metallkomplexen handelt es sich vorzugsweise um 1:1-Nickelkomplexe, 1:1-Kobaltkomplexe, 1:1-Kupferkomplexe, 1:1-Chromkomplexe, 1:1-Eisenkomplexe oder um symmetrische oder asymmetrische 1:2-Kobaltkomplexe, 1:2-Eisenkomplexe oder 1:2-Chromkomplexe von insbesondere o-Carboxy-o'-hydroxy-, o-Hydroxy-o'-amino- oder o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen des Benzol-azo-benzol-, Naphthalin-azonaphthalin-, Benzol-azo-naphthalin-, Benzol-azo-pyrazolon-, Benzol-azo-pyridon- oder Benzol-azo-acetessigsäureamid-Typs, wobei diese Farbstoffe zusätzlich zu den Sulfonsäuregruppen, gegebenenfalls Faserreaktivgruppen und/oder noch andere in Azofarbstoffen übliche Substituenten enthalten können.

Unter Reaktivgruppen werden solche verstanden, die eine oder mehrere unter Färbbedingungen abspaltbare Substituenten aufweisen, welche beim Aufbringen der Farbstoffe auf Cellulosematerialien in Gegenwart säurebindender Mittel und gegebenenfalls unter Einwirkung von Wärme mit den Hydroxylgruppen der Cellulose oder beim Aufbringen auf natürliche oder synthetische Polyamidfasern mit den NH-Gruppen dieser Faser unter Ausbildung chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Derartige faserreaktive Gruppierungen sind aus der Literatur in grosser Zahl bekannt.

Solche Reaktivgruppen sind beispielsweise Reaktivgruppen der Vinylsulfon-Reihe und deren Sulfamid-Derivate, insbesondere aber heterocyclische Reste, wie solche mit 2 oder 3 Stickstoffatomen im Heterocyclus, die mindestens einen faserreaktiven Substituenten, wie ein Halogenatom, an einem C-Atom tragen, wie die der Halogentriazinyl-, Halogenchinoxaliny-, Halogenpyridaziny- und Halogenpyrimidinyl-Reihe oder die Acylreste halogenhaltiger aliphatischer Carbonsäuren oder ungesättigter Carbonsäuren, wie der Acylrest der Acrylsäure, oder die Reste der β -Brompropionsäure und der α,β -Dibrompropionsäure.

Beispiele für Faserreaktivgruppen der Vinylsulfon-Reihe sind neben der Vinylsulfon-Gruppe selbst aliphatische Sulfongruppen, die in β -Stellung zur Sulfongruppe eine alkalisch eliminierbare Gruppe, wie ein Halogenatom oder einen Esterrest einer Säure, enthalten, wie beispielsweise die β -Chloräthylsulfon-, β -Acetoxyäthylsulfon-, β -(3-Sulfobenzoyloxy)-äthylsulfon-, β -Sulfatoäthylsulfon-, β -Thiosulfatoäthylsulfon-, β -Phosphatoäthylsulfon- und β -Sulfatoäthylsulfonmethylaminogruppe oder die Vinylsulfonmethylaminogruppe.

Bevorzugte Reaktivgruppen sind insbesondere eine Acylgruppe von einer Carbonsäure oder vorzugsweise heterocyclische Gruppen, wobei diese Gruppen mindestens ein unter Färbbedingungen abspaltbares Halogenatom aufweisen.

Beispielsweise handelt es sich um die folgenden Reaktivgruppen: s-Triazinylreste, die am Triazinring ein oder zwei Halogenatome, wie Chlor-, Fluor- oder Bromatome tragen, Pyrimidinylreste, die ein bis drei Halogenatome wie Chlor- und/oder Fluor- atome bzw. eine oder zwei Arylsulfonyl- oder Alkansulfonylgruppen am Pyrimidinring tragen, 2,3-Dichlorchinoxalin-5- oder -6-carbonyl- oder 2-Chlorbenzthiazolylgruppen.

Vor allem aber handelt es sich um Monochlor-, Monofluor- oder Dichlor- oder Difluortriazinyl-, Di- oder Trichlorpyrimidinyl- und Difluorchlorpyrimidinylgruppen.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemässen flüssigen Farbstoffpräparate als Reaktivfarbstoff mindestens einen, eine wasserlöslichmachende Gruppe enthaltenden, faserreaktiven Farbstoff, der als Reaktivrest mindestens eine heterocyclische Gruppe besitzt, die mindestens ein abspaltbares Halogenatom aufweist, wie vorzugsweise die Farbstoffe der Formel I



20 worin

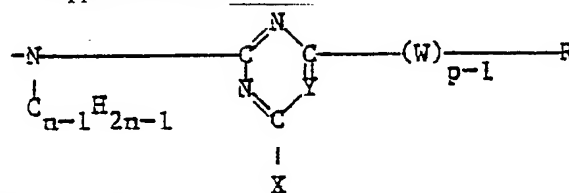
D den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen Azo-, Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoffes, der eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen aufweist, Z eine Diazinyl- bzw. Triazinylgruppe, die mindestens ein abspaltbares Halogenatom aufweist, und gegebenenfalls über eine Aminogruppe an D gebunden ist, und n 1 oder 2 bedeuten.

Bevorzugte Farbstoffpräparate sind solche, die Farbstoffe der Formel Ia enthalten:

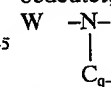


30 worin

D die unter Formel I angegebene Bedeutung hat und Z' eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin



X Halogen, vorzugsweise Cl oder F,

Y =N-, =CH- oder =CX-,

n 1 oder 2, vorzugsweise 1,

50 p 1 oder 2, und

q 1 bis 3 darstellen,

wobei, wenn p 2 ist, R gegebenenfalls substituiertes Niederal kyl, Phenyl oder Naphthyl ist, und wenn p 1 ist, R Halogen, Niederal koxy oder Alkoxyalkoxy, Niederal kylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder -NH₂ sein kann.

Eine weitere Klasse bevorzugter, erfindungsgemäss verwendbarer Reaktivfarbstoffe sind solche der Formel II



60 worin

D' den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen Azo-, Nitro-, Pyrazolon-, Thioxanthon-, Oxazin-, Anthrachinon-, Stilben- oder Phthalocyaninfarbstoffes, der eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen aufweist, und

Z'' einen Acylrest einer halogenhaltiger aliphatischer Carbonsäure oder ungesättigter Carbonsäure, und

n 1 oder 2, bedeuten.

Beim vorliegenden Verfahren verwendet man die sulfonsäuregruppenhaltigen Farbstoffe sowie deren Metallkomplexe vorzugsweise in Form ihrer Metallsalze, wie sie bei der Synthese anfallen, z. B. der Kalium-, Magnesium- oder vor allem Natriumsalze. Sie können aber auch in Form ihrer Aminsalze verwendet werden.

Die Farbstoffe können gegebenenfalls auch in Mischungen miteinander oder gegebenenfalls mit Farbstoffen von einem anderen Typ vorliegen.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Farbstoffe sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen konzentrierten flüssigen Präparationen können als weitere Zusätze oberflächenaktive Substanzen (insbesondere für Metallkomplex-Farbstoffe), Puffersubstanzen (für Faserreaktivfarbstoffe), in der Färberei übliche Textilhilfsmittel oder Lösungsvermittler wie Caprolactam, Trimethyloläthan, Milchsäureamid oder Tetrahydroxymethylmethan (Pentaerythrit), sowie schaumdämpfende Hilfsmittel, z. B. Siliconöle, Gefrierschutzmittel sowie Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmende Stoffe. Selbstverständlich müssen diese Zusätze gegenüber den verwendeten Farbstoffen inert sein.

Ein Vorteil des Verfahrens gemäss vorliegender Erfindung ist es jedoch, dass man in den erfindungsgemässen Präparaten weitgehend auf weitere Zusätze verzichten kann, bzw. sie in wesentlich geringeren Mengen als bisher erforderlich einsetzen kann.

Ferner können die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Lösungen noch mit kleineren Mengen (ca. 1 bis 10 g/l) üblicher Zusatzstoffe wie Harnstoff, Dextrin oder Glucose, versetzt werden.

Die Zusätze können in Gesamtmengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoff-Präparat, verwendet werden.

Die erfindungsgemäss verwendbaren oberflächenaktiven Substanzen (Tenside) können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoff-Präparat, verwendet.

Als erfindungsgemäss verwendbare oberflächenaktive Substanzen kommen beispielsweise in Frage: Dispergatoren, Netz- oder Dispergiermittel anionischer, kationischer oder nicht-ionischer Natur, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, Dibutyl-naphthalinsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Laurylpyridiniumchlorid, Alkylphenylpolyglykoläther, Stearyldiphenyl-oxyäthyl-diäthylentriamin und Äthylenoxid-Additionsprodukte.

Bevorzugte anionische Tenside sind Kondensationsprodukte aromatischer Sulfonsäuren mit Formaldehyd wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, oder ein Kondensationsprodukt aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure sowie vor allem Kondensationsprodukte aus Phenol-, Kresol- oder Naphthosulfonsäure und Formaldehyd oder Ligninsulfonate (Sulfit-Celluloseablauge) oder Oxyligninsulfonate, und insbesondere Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, resp. ihre Alkali- und/oder Ammoniumsalze.

Als erfindungsgemäss verwendbare nichtionogene oberflächenaktive Verbindungen kommen vor allem in Betracht: Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise 200 bis 1000; Mischpolymerisate aus Äthylenoxid und Propylenoxid (sog. Blockpolymerisate); Umsetzungsprodukte aus Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und Aminen oder Hydroxyalkylaminen, wie z. B. Cocosfettsäureamid, Ölsäure-diäthanolamid oder Cocosfettsäureäthanolamid; sowie Anlagerungsprodukte aus z. B. 5 bis 80 Mol, vorzugsweise 10 bis 30 Mol Äthylenoxiden, insbesondere von Äthylenoxid, wobei einzelne Äthylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styrol-oxid und/oder Propylenoxid, ersetzt sein können, angelagert an höhere Fettsäuren, vorzugsweise mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Anlagerungsprodukte aus Fettsäuren (z. B.

Ölsäure oder Ricinolsäure) und 10 bis 30 Mol Äthylenoxid, vorzugsweise ein Anlagerungsprodukt aus Ölsäure und 20 Mol Äthylenoxid, oder ein Ricinolsäureester mit 15 Mol Äthylenoxid, oder Anlagerungsprodukten der Äthylenoxide an gesättigte oder ungesättigte Alkohole, Mercaptane oder Amine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an Alkylphenole oder Alkylthiophenole, deren Alkylrest mindestens 7 Kohlenstoffatome aufweisen, beispielsweise Fettalkoholpolyglykoläther, besonders solche aus einem 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Kohlenwasserstoffrest veräthert mit 5 bis 200 Mol, vorzugsweise mit 20 bis 100 Mol Äthylenoxid, wie Cetylalkohol veräthert mit 25 Mol Äthylenoxid, Stearylalkohol veräthert mit 25 bis 80 Mol Äthylenoxid und Oleylalkohol veräthert mit 20 bis 80 Mol Äthylenoxid; sowie Hydroabietylalkohol veräthert mit 25 bis 100 Mol Äthylenoxid, oder p-Nonylphenol veräthert mit 9 Mol Äthylenoxid.

Die erfindungsgemässen flüssigen Farbstoffpräparate enthalten insbesondere 10 bis 60 Gew.-% mindestens eines anionischen Farbstoffes, 90 bis 40 Gew.-% Wasser, höchstens 1 Gew.-% anorganisches Inertsalz und je nach Farbstoffklasse gegebenenfalls 0,1 bis 30 Gew.-% weitere Zusätze, bezogen auf das gesamte Präparat.

Die Präparate sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an anorganischem Inertsalz von höchstens 1 Gew.-%, insbesondere von höchstens 0,5 Gew.-% und vorzugsweise von höchstens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das flüssige Präparat.

Die genaue Zusammensetzung der Farbstoffpräparate richtet sich nach dem verwendeten anionischen Farbstofftyp.

Es ist darum manchmal vorteilhaft für die erfindungsgemässen Flüssigformulierungen, welche Metallkomplexfarbstoffe enthalten, kleine Mengen einer oberflächenaktiven Substanz und für die Faserreaktivfarbstoffe Puffersubstanzen zu verwenden, wogegen für die Direktfarbstoffe, die sogenannten Papierfarbstoffe, keine weiteren Zusätze erforderlich sind.

Demnach enthalten die bevorzugten Flüssigformulierungen der Metallkomplexfarbstoffe ausser Wasser 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.-% mindestens eines Metallkomplexfarbstoffes, vorzugsweise eines Chrom- oder Kobaltkomplexfarbstoffes, gegebenenfalls 1 bis 5 Gew.-% einer oberflächenaktiven Substanz und gegebenenfalls 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-% weitere Zusätze.

Für die erfindungsgemässen Farbstoffpräparate mit Reaktivfarbstoffen sind alle diejenigen Puffersubstanzen geeignet, die zu keiner die Farbausbeute mindernden chemischen Reaktion mit der Reaktivgruppe fähig sind, wie beispielsweise Natrium- und Kaliumacetat, Natrium- und Kaliumoxalat, die verschiedenen primären, sekundären und tertiären Natrium- und Kaliumsalze der Phosphorsäure oder deren Mischungen sowie Natriumborat. Bevorzugt sind hiervon Kalium- oder Natriumdihydrogenphosphat, Natriumtetraborat und/oder Dinatriumhydrogenphosphat. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpräparat eingesetzt, um einen pH-Wert der Präparate von 3 bis 8,5, vorzugsweise 7 bis 8 zu erzielen.

Die erfindungsgemässen konzentrierten flüssigen Präparate mit Reaktiv-Farbstoffen können gegebenenfalls Zusätze, welche die Löslichkeit der Farbstoffe erhöhen, wie beispielsweise Caprolactam, enthalten. Sie enthalten vorteilhaft 4 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-% Caprolactam, bezogen auf das flüssige Präparat.

Ferner können die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Lösungen noch mit kleineren Mengen (je ca. 1 bis 10 g/l) weiterer Zusatzmittel versetzt werden, welche gegenüber den Reaktivfarbstoffen inert sind, wie z. B. Textilhilfsmittel, schaumdämpfende Hilfsmittel, Pilz- und/oder Bakterienwachstumshemmende Stoffe.

Die weiteren Zusätze können im allgemeinen in Gesamtmen-
gen von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Farbstoffpräparat
verwendet werden.

Demnach enthalten die bevorzugten erfindungsgemässen flüs-
sigen Farbstoffpräparate mit faserreaktiven Farbstoffen ausser
Wasser 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%
mindestens eines, eine wasserlöslichmachende Gruppe enthal-
tenden, faserreaktiven Farbstoffes, der als Reaktivrest minde-
stens eine heterocyclische Gruppe oder eine Acylgruppe von
einer Carbonsäure besitzt, wobei diese Gruppen mindestens ein
abspaltbares Halogenatom aufweisen, vorzugsweise eines Reak-
tivfarbstoffes der Formel Ia, 0,2 bis 5 Gew.-% mindestens einer
Puffersubstanz, höchstens 1 Gew.-% anorganisches Inertsalz
und gegebenenfalls 1 bis 30 Gew.-% weitere Zusätze und weisen
einen pH-Wert von 7 bis 8,5 auf.

Die Prozentsätze sind jeweils auf das Gesamtgewicht des
flüssigen Präparates bezogen.

Die anionischen wasserlöslichen Farbstoffe, welche der Klasse
der anionischen Papier-Farbstoffe angehören, sind im Colour-
Index als sogenannte Direkt-Farbstoffe aufgeführt. Diese Sulfo-
gruppen enthaltende Farbstoffe sowie deren Metallkomplexe
werden vorzugsweise in Form ihrer Metallsalze, wie sie bei der
Synthese anfallen, z. B. die Kalium-, Magnesium- oder vor allem
Natriumsalze verwendet. Diese weisen als Rohfarbstoffe, d. h. so
wie sie nach der Synthese anfallen, eine Löslichkeit in Wasser bei
Raumtemperatur (20°C) von 10 bis 60 oder mehr g/l auf. Die
Farbstofflösungen dieser Farbstoffe, welche nach dem erfin-
dungsgemässen Verfahren hergestellt wurden, enthalten dage-
gen ca. 120 bis 250 g Farbstoff pro Liter Wasser. Die Löslichkeit
des Farbstoffs ist also erheblich verbessert.

Die bevorzugten erfindungsgemässen flüssigen Farbstoffprä-
parate der Direktfarbstoffe enthalten 10 bis 60 Gew.-%, vorzugs-
weise 12 bis 20 Gew.-% mindestens eines anionischen Farbstof-
fes, insbesondere eines 2- bis 4-Sulfogruppen enthaltenden anio-
nischen Diazo- oder Azoxy-Farbstoffes oder dessen Kupferkom-
plexes, 90 bis 40 Gew.-% Wasser und höchstens 1 Gew.-%
Elektrolyt, aber keine weiteren Zusätze.

Obwohl es im allgemeinen nicht nötig ist, kann man in
bestimmten Fällen, falls erwünscht, diesen erfindungsgemässen
Lösungen geringe Mengen weiterer Zusätze wie z. B. Textilhils-
mittel, schaumdämpfende Hilfsmittel, Gefrierschutzmittel, Pilz-
und/oder Bakterienwachstumshemmende Stoffe, zusetzen.

Diese Flüssigformulierungen stellen konzentrierte, echte
Lösungen dar, die in jedem Verhältnis mit kaltem und warmem
Wasser mischbar sind und sich insbesondere zum Färben und
Bedrucken von Papier, einschliesslich Halbkartons und Kartons
eignen, wobei man diese Materialien z. B. in der Masse, durch
Streichen oder durch Tauchen färben kann.

Diese Farbstofflösungen bieten zudem keine toxikologischen
Probleme von der Formulierung her, da sie praktisch nur aus
Farbstoff und Wasser bestehen.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird beispielsweise folgen-
dermassen durchgeführt:

Eine wässrige Lösung bzw. Suspension des Rohfarbstoffes
wird zunächst über eine halbdurchlässige, ionische Gruppen
enthaltende Membran geführt, deren Poren einen Durchmesser
von 1 bis 500 Å aufweisen.

Als Ausgangslösung bzw. -suspension kann man die direkt aus
der Synthese erhaltene wässrige Lösung bzw. Suspension oder
eine wässrige Anschlammung des feuchten Press- oder Filterku-
chens der Rohfarbstoffe mit unterschiedlichem Gehalt an uner-
wünschten gelösten Stoffen mit niedrigem Molekulargewicht,
besonders von bei der Synthese des Farbstoffes anfallenden
Nebenprodukten und gelösten anorganischen und organischen
Salzen verwenden. In Fällen, in denen z. B. das Kupplungs- bzw.
Kondensationsprodukt nicht oder nur äusserst mühsam abtrenn-
bar ist, kann auch direkt die rohe Kupplungs-, Kondensations-
bzw. Neutralisationslösung verwendet werden. Vorteilhaft ver-

wendet man Ausgangslösungen bzw. -suspensionen, die 2 bis
50 % Farbstoff enthalten.

Bei manchen Farbstoffen, vor allem Metallkomplexfarbstof-
fen, ist es vorteilhaft, den als Syntheselösung bzw. als Pressku-
chen erhaltenen Rohfarbstoff nach bekannten Methoden, z. B.
in einer Sand- oder Mikrosolmühle nass zu mahlen.

Man kann aber auch von dem trockenen Rohfarbstoffpulver
ausgehen, wenn man es zunächst mit Wasser anschlämt.

Gewünschtenfalls kann man die Synthesemischung mit Wasser
verdünnen und/oder auch mit weiteren, für die Herstellung der
flüssigen Präparate erwünschten Zusätze, z. B. oberflächenakti-
ven Substanzen (Tenside) versetzen. Auf diese Weise werden die
Zusätze, vor allem die oberflächenaktiven Substanzen, in einem
Arbeitsgang ebenfalls entsalzt und konzentriert. Selbstverständ-
lich gibt man nur solche Zusätze zu, welche von der Membran
ebenfalls zurückgehalten werden und zudem die Membran nicht
beeinträchtigen. Das Gemisch wird zur Abtrennung von Synthe-
senebenprodukten mit Molekulargewichten, die unterhalb des
«cut off level» der verwendeten Membran liegen, über die
halbdurchlässige Membran geführt. Gleichzeitig wird auf einen
Gehalt an Farbstoff von mindestens 10 und vorteilhaft 20 bis 60 %
aufkonzentriert.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht nicht nur die
Herstellung von flüssigen Farbstoff-Präparaten mit verbesserten
Eigenschaften, sondern bietet technische Vorteile gegenüber
den herkömmlichen Verfahren, weil man einige Verfahrenss-
chritte, z. B. langwierige Filtrationsstufen oder Zentrifugieren
eliminieren bzw. beschleunigen kann, was u. a. zur Ersparnis an
Zeit und Energie führt. Bei den verhältnismässig schwerlöslichen
Metallkomplex-Farbstoffen ist es sogar in einigen Fällen mög-
lich, auf das lästige Vormahlen der Farbstoffe zu verzichten.

Bei den Faserreaktivfarbstoffen wird die wässrige Lösung bzw.
Suspension des wasserlöslichen, rohen Reaktivfarbstoffes
zunächst über die halbdurchlässige Membran geführt und
anschliessend der gewünschte pH-Wert der erhaltenen, entsalz-
ten und aufkonzentrierten flüssigen Zubereitung mit den Puffer-
substanzen eingestellt und gegebenenfalls weitere Zusätze zuge-
geben.

Erfindungsgemäss verwendbare, halbdurchlässige Membra-
nen sollen höhermolekulare Stoffe zurückhalten, während sie
einen hohen Durchfluss von Wasser und gelösten Stoffen mit
einem niedrigen Molekulargewicht, z. B. Salzen, wie Natrium-
chlorid, Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat,
Natriumphosphat, Kaliumsulfat, Natriumacetat oder niedrigmo-
lekularen Verunreinigungen, z. B. nicht umgesetzte oder teil-
weise zersetzte Ausgangsprodukte, gewährleisten.

Sie sollen aber auch verschieden geladene Ionen trennen
können.

Der Rückhalt bzw. die Abtrennung («cut off level») wird durch
das Molekulargewicht bzw. die ionische Beladung bestimmt.
Diese sogenannte Membran-Hyperfiltration wird auch Umkehr-
Osmose (Reverse Osmosis) genannt und ist mit der Ultrafiltra-
tion verwandt. Unter diesem Begriff werden Abtrennungsvor-
gänge im molekularen Bereich verstanden.

Geeignete erfindungsgemäss verwendbare Membranen sind
zweckmässig halbdurchlässige, geladene, vorzugsweise asymme-
trische Membranen, deren Poren einen Durchmesser von
0,1–50 nm aufweisen. Sie bestehen aus organischem Material, das
ionische Gruppen enthält. Diese Membranen weisen einen «cut
off level» von 300 bis 500 auf. Für das Verfahren gemäss
vorliegender Erfindung sind Membranen mit einem «cut off
level» von 400 bis 500 besonders geeignet. Sie lassen Wasser und
aufgelöste Stoffe, die aufgrund ihrer Molekulargrössen unter-
halb des Abtrenn-Niveaus («cut off level») liegen, bei hohen
Geschwindigkeiten pro Flächeneinheit und bei geringem bis
mittlerem Druck durchtreten. Erfindungsgemäss werden Drucke
von 10 bis 100 bar, vorzugsweise von 10 bis 30 bar und insbeson-

dere von 20 bis 30 bar, verwendet. Der Druck kann z. B. mittels einer Pumpe ausgeübt werden.

In einem Filtrationsgang kann der Entsalzungseffekt ohne Farbstoffverlust bis zu 70 und mehr Prozent betragen. Dabei nimmt das Volumen der Lösung der zurückgehaltenen Substanz (konzentratseitig) entsprechend ab und die Konzentration des zurückgehaltenen Teils zu.

Wird eine weitere Verminderung der niedermolekularen Komponente gewünscht, so kann dies ohne Schwierigkeiten nach Verdünnung der zurückgehaltenen Lösung oder Suspension mit Wasser zweckmässig auf das Ausgangsvolumen durch ein- oder mehrmalige Wiederholung des Verfahrens erreicht werden. Die Trennung kann auch kontinuierlich durchgeführt werden, indem die Zufuhrgeschwindigkeit des Wassers derjenigen der Permeatabnahme angepasst wird. Diskontinuierlich und kontinuierlich können auf diese einfache Art und Weise bei Zimmertemperatur Entsalzungs- und Reinigungseffekte von bis zu 95 % oder gewünschtenfalls gar bis 99 %, und mehr, d. h. bis das Permeat frei von unerwünschten Stoffen ist, erreicht werden.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Membranen bestehen im wesentlichen aus einem polymeren Stoff, der mindestens an der Oberfläche durch Reste mit ionisierbaren Gruppen modifiziert ist.

Es können in dieser Weise modifizierte natürliche, halbsynthetische oder synthetische Materialien zu Membranen verarbeitet werden. Ein derart zu modifizierender polymerer Stoff enthält als reaktionsfähige Gruppen beispielsweise Hydroxyl und/oder Aminogruppen. Er kann dann mit geeigneten Reagenzien umgesetzt werden, die einerseits ionisierbare Gruppen und andererseits mindestens eine unter Bildung einer kovalenten Bindung reaktionsfähige Gruppierung enthalten.

Beispielsweise können folgende polymere Verbindungen in der angegebenen Weise modifiziert werden:

- Polymerelektrolyte,
- Polyvinylalkohole,
- Celluloseäther oder -ester wie Cellulosenitrat oder -propionat,
- vorzugsweise Celluloseacetate, z. B. solche mit niedrigem Acetylgruppengehalt, aber auch höher acylierte Cellulose, z. B. sog. Zweieinhalbacetat, oder
- Polyacrylnitril und Copolymere aus Acrylnitril und anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren.

Als reaktive Reagenzien, die eine ionisierbare Gruppe enthalten, kommen farblose und farbige Verbindungen in Betracht, z. B. ionogene Reaktivfarbstoffe, die verschiedenen Klassen angehören können, wie Anthrachinon-, Aro- oder Formazanfarbstoffe. Als Reaktivgruppen, welche die Bindung dieser Reagenzien an die Ausgangspolymeren ermöglichen, seien die folgenden genannt:

- Carbonsäurehalogenidgruppen,
- Sulfonsäurehalogenidgruppen,
- Reste α, β -ungesättigter Carbonsäuren, z. B. der Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Bromacrylsäure,
- Reste vorzugsweise niedriger Halogenalkylcarbonsäuren, z. B. der Chloressigsäure, α, β -Dichlorpropionsäure, α, β -Dibrompropionsäure,
- Reste von Fluorocyclobutancarbonsäuren, z. B. der Tri- oder Tetrafluorcyclobutancarbonsäure,
- Reste mit Vinylacylgruppen, z. B. Vinylsulfongruppen oder Carboxyvinylgruppen,
- halogenierte Pyrimidin- oder 1,3,5-Triazinreste.

Als ionisierbare Gruppen sind z. B. Sulfatogruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfonsäureamidgruppen, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureamidgruppen, Hydroxyl-, Thiol-, Isocyanat- und/oder Isothiocyanatgruppen, von primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen und Wasserstoff gebildete Ammonium-

gruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, ferner Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen geeignet. Besonders günstige Ergebnisse werden in manchen Fällen mit sulfonsäuregruppenhaltigen Verbindungen erzielt. Besonders wertvoll und vielseitig anwendbar sind die Polymermembranen, die durch einen sulfonsäuregruppenhaltigen Azofarbstoff modifiziert sind. Der Azofarbstoff kann auch komplex gebundenes Metall, beispielsweise Kupfer, enthalten.

Membranen aus (teilweise acetyliertem) Celluloseacetat können z. B. durch Umsetzung mit den zuvor genannten reaktiven chemischen Verbindungen, insbesondere Reaktivfarbstoffen, modifiziert werden (GB-PS 1 504 261).

Eine weitere Modifikation von Celluloseacetat kann z. B. durch folgende chemische Umsetzungen (in der angegebenen Reihenfolge) erfolgen: polyfunktionelle monomere Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (z. B. Cyanurchlorid), polyfunktionelles Polymer (z. B. Polyäthylenimin), ionische Verbindung (z. B. ionische Reaktivfarbstoffe, Reaktivgruppierungen und ionische Gruppen wie angegeben) (EP-OS 26399).

In analoger Weise kann man auch Polyvinylalkohol enthaltende Membranen modifizieren.

Die polyfunktionelle monomere Verbindung weist vorzugsweise mindestens 2 funktionelle Gruppen auf. Besonders geeignet sind Halogendi- oder -triazine, wie z. B. Cyanurhalogenide (Cyanurchlorid), oder Tri- oder Tetrahalogenpyrimidine (Tetrachlorpyrimidin).

Die polyfunktionellen Polymere weisen vor allem aliphatische oder aromatische Aminogruppen, Hydroxyl-, Thiol-, Isocyanat- und/oder Isothiocyanatgruppen auf. Geeignete polyfunktionelle Polymere sind Polyäthylenimin, Polyvinylalkohol, Cellulose-derivate oder Polyvinylanilin; Polyäthylenimin ist bevorzugt.

Die Membran enthält als ionische Gruppe vorzugsweise Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Ammoniumgruppen.

Besonders vorteilhaft sind die Membranen, die Reste eines Reaktivfarbstoffes als Reste mit ionogenen Gruppen enthalten.

Es können aber auch Membranen verwendet werden, die aus einem Grundgerüst bestehen, das Polyacrylnitril oder Polymerisat aus Acrylnitril und anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren enthält (GB-PS 2058 798).

Durch Umsetzung mit Hydroxylamin führt man Amidoximgruppen in die Membran ein und modifiziert diese dann wie für die Celluloseacetatmembranen angegeben.

Der Anteil der Acrylnitrileinheiten im Grundgerüst der Membran beträgt vorteilhaft mindestens 5 und vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%.

Bevorzugt sind Copolymere von Acrylnitril und Vinylacetat, Vinyläthern, Vinylpyridin, Vinylchlorid, Styrol, Butadien, (Meth)-acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Aminomethylmethacrylat oder Allylverbindungen oder Ter- oder Tetrapolymeren auf Acrylnitrilbasis.

Die so modifizierten Membranen können noch einer Wärmebehandlung unterworfen werden («Tempern»). Durch die Wärmebehandlung wird weitgehend die Porengrösse der Membranhaut bestimmt. Man behandelt beispielsweise die Membran während 1 bis 30 min bei einer Temperatur von 60 bis 90° C, zweckmässig indem man sie in warmes Wasser taucht. Gegebenenfalls kann die Wärmebehandlung auch vor der Umsetzung mit der reaktiven, ionisierbaren Gruppen enthaltenden Verbindung ausgeführt werden. Ferner lässt sich die Umsetzung auch ausführen, bevor das polymere Material zur asymmetrischen Membran verarbeitet wird.

Die Membranen können verschiedene Formen aufweisen, z. B. plattenförmig, blattförmig, röhrenförmig, in Form einer Tasche, eines Konus oder von Hohlfasern vorliegen. Bei starker Druckbelastung können die Membranen natürlich durch Drahtsiebe oder Lochplatten gestützt werden. Innerhalb des weiter oben angegebenen Bereiches kann die Porengrösse durch abge-

stufes Tempern variiert und ebenfalls dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden. Zweckmässig beträgt die durchschnittliche Ladungsdichte (gleich Gehalt an ionisierbaren Gruppen) der Membran 1 bis 100 Milliäquivalente je kg trockene Membran.

Bei den erfindungsgemässen, konzentrierten flüssigen Präparaten handelt es sich in der Regel um echte oder kolloidale Lösungen. Sie sind dünnflüssig (Viskosität von etwa 5 bis 400 cP/20°C) und gut lagerstabil, d. h. sie bleiben mindestens mehrere Monate bei Temperaturen von -20 bis +60°C, insbesondere -10 bis +40°C in gebrauchsfähigem Zustand.

Sie können sich zwar beim Abkühlen unter 0°C gelegentlich verfestigen; dies hat jedoch nach der Rückkehr zu Normaltemperaturen keinen nachteiligen Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften. Diese Präparate können bei der Herstellung von Klotzflotten, Färbädern und Druckpasten sowohl mit Wasser als auch mit organischen Lösungsmitteln und/oder Verdickungsmitteln versetzt werden, ohne dass der Farbstoff ausfällt oder dass es zu anderen Inhomogenitäten kommt. Mit den genannten Klotzflotten, Färbädern und Druckpasten kann man z. B. Textilmaterialien aus natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien, wie Wolle, Polyamid und cellulosehaltigen Fasermaterialien, einschliesslich Papier, in bekannter Weise färben oder bedrucken.

Das erfindungsgemässe Verfahren bietet u. a. folgende Vorteile im Vergleich zu den bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von flüssigen Farbstoffpräparationen:

- höhere Farbstoffkonzentration der erhaltenen Präparate
- verbesserte Lagerstabilität, erhöhte Applikationsstabilität
- technisch einfachere Aufarbeitung der flüssigen Handelsform
- Ausbeutegewinn (erhöhte Farbstärke)
- geringere Mengen an erforderlichen Hilfsmitteln
- kostengünstigere Herstellung.

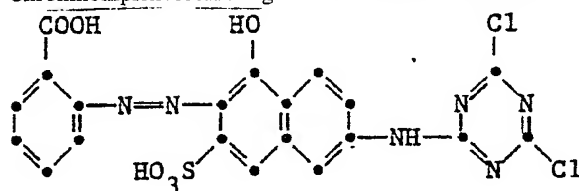
In den nachfolgenden Beispielen, welche die Erfindung erläutern, bedeuten Teile, falls nichts anderes angegeben, Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente. Gewichtsteile und Volumenteile stehen im gleichen Verhältnis zueinander wie g zu ml. «SR» bedeutet «Schopper Riegler» und «atro» bedeutet «absolut trocken». Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Die Farbstoffe liegen vorzugsweise als Alkalisalze, vor allem als Natriumsalze vor. Bei den Viskositätsangaben ist 1 cP gleich 0,001 Pa·s.

Beispiel A: Herstellung der Membranen

Die bevorzugten, erfindungsgemäss verwendbaren Membranen können beispielsweise wie folgt hergestellt werden (DE-OS 2505254, Beispiel 1):

Aus 25 g Celluloseacetat (Acetylierungsgrad = 39,8%), 45 g Aceton und 30 g Formamid wird eine Lösung hergestellt. Man lässt sie drei Tage stehen, giesst sie auf eine Glasplatte und verstreicht sie mit einem Spatel zu einer Schicht von 0,6 mm Dicke, lässt während 5 sek bei 25°C Lösungsmittel verdunsten, legt die Glasplatte für 2 h in Eiswasser ein und zieht die entstandene Membran von der Glasplatte ab.

Die Membran wird dann in eine 5%ige wässrige Lösung der 1:2-Chromkomplexverbindung des Farbstoffes der Formel



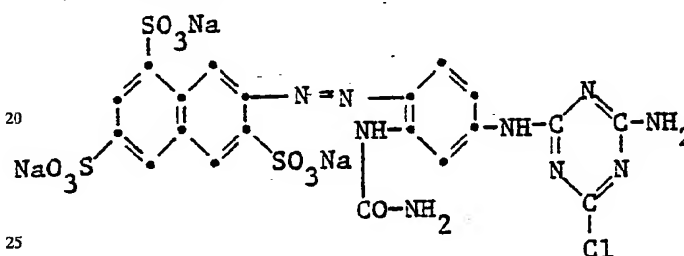
eingetaucht und verbleibt dort während 48 h bei einem pH-Wert von 6 und einer Temperatur von 25°C. Hierauf wird der pH-Wert

der Farbstofflösung durch Zusatz von Natriumhydroxid auf 10,4 gebracht und die Lösung während 40 min bei 25°C ständig bewegt.

Anstatt die Membran so in zwei Stufen mit der Farbstofflösung zu behandeln, kann man sie auch einstufig während 2½ h beim pH-Wert 10,5 und bei 25°C mit einer 10%igen Lösung des Chromkomplexfarbstoffes behandeln. Zur anschliessenden Wärmebehandlung (Tempern) wird die Membran während 10 min in Wasser von 60°C eingelegt. Die Herstellung weiterer geeigneter Membranen wird in den übrigen Beispielen der DE-OS 2505254 sowie in der DE-OS 3035134 und in EP 26399 beschrieben.

Beispiel 1

a) 9 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel



werden mit 35 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 7,9% (ca. 5,9% Farbstoff und 2,07% NaCl) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose (0,84 m² Membranfläche), die wie in Beispiel A beschrieben hergestellt wurde und die einen «Cut-off-level» von 500 besitzt, entsalzt und aufkonzentriert. Die Umkehr-Osmose wird bei pH 6,5-7,5, 20°C und einem Druck von 25 bar in zwei Stufen durchgeführt.

Entsalzung:

Nach der Zugabe von 40 l Wasser und anschliessender Entfernung von 40 l Permeat (mittlere Durchflussmenge ca. 20 l/h), erhält man eine Farbstofflösung mit einem Inertsalzgehalt von 0,43%.

Aufkonzentrierung:

Nach der Entsalzung werden noch 33,1 l Permeat (mittlere Durchflussmenge ca. 12 l/h) entfernt. Man erhält 10,9 kg einer konzentrierten Farbstofflösung mit 23,6% Trockengehalt, deren Natriumchloridgehalt geringer als 0,01% ist.

b) 94,4 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 1,0 Teil Na₂HPO₄ und 0,4 Teilen KH₂PO₄ versetzt und mit 4,2 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 7,0 folgender Zusammensetzung:

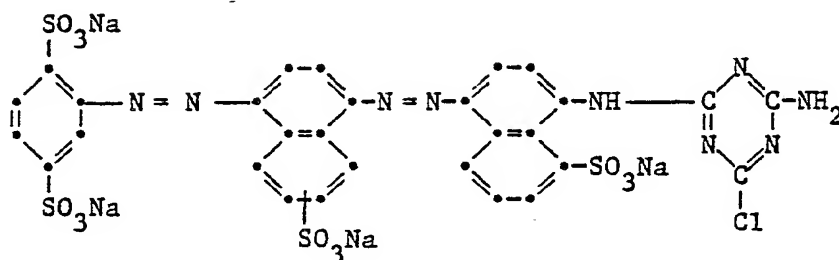
22,3	Gew.-% Farbstoff
1,0	Gew.-% Na₂HPO₄
0,4	Gew.-% KH₂PO₄
ca. 76,3	Gew.-% Wasser
< 0,01	Gew.-% NaCl.

Die entstandene echte Lösung ist dünnflüssig (ca. 6 cP bei 20°C Brookfield, Spindel Nr. 2) und ist während mehrerer Monate bei -10°C bis +40°C unverändert haltbar (chemische und physikalische Lagerstabilität).

c) 9 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der in Beispiel 1a angegebenen Formel werden mit 35 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 7,9% (ca. 5,9% Farbstoff und 2,07% NaCl) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie in Beispiel 1a beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert.

d) 94,4 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 0,5 Teilen Na_2HPO_4 und 0,1 Teilen KH_2PO_4 versetzt und mit 5,0 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 7,2 folgender Zusammensetzung:

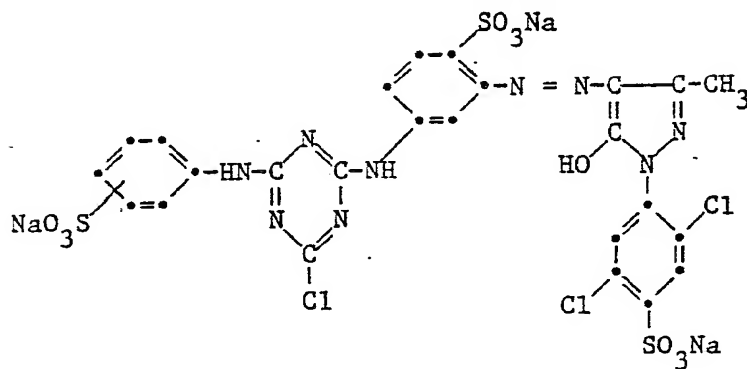
	22,3	Gew.-% Farbstoff
	0,5	Gew.-% Na_2HPO_4
	0,1	Gew.-% KH_2PO_4
ca.	77,1	Gew.-% Wasser
<	0,01	Gew.-% NaCl



werden mit 25 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 12,9 % (Salzgehalt 3,15 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Bei der Entsalzung werden 30 l Wasser zugegeben und 30 l Permeat (Durchfluss ca. 20 l/h) entfernt. Die erhaltene Farblösung (Salzgehalt 0,68 %) wird dann aufkonzentriert, indem man 22,8 l Permeat (Durchfluss ca. 10 l/h) entfernt. Man erhält 12,2 kg einer konzentrierten Farbstofflösung mit 27,9 % Trockengehalt (0,01 % Natriumchlorid).

b) 94 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 1,6 Teilen Na_2HPO_4 , 0,8 Teilen KH_2PO_4 und 3,6 Teilen Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis +40°C unverändert haltbare Flüssigformulierung folgender Zusammensetzung:

	26,3	Gew.-% Farbstoff
	1,6	Gew.-% Na_2HPO_4
	0,8	Gew.-% KH_2PO_4
	71,3	Gew.-% Wasser
<	0,01	Gew.-% NaCl



werden mit 33 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 13,0 % (Salzgehalt 4,67 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Bei der Entsalzung

Die entstandene echte Lösung ist dünnflüssig (ca. 6 cP bei 20°C Brookfield, Spindel No. 2) und weist eine noch bessere Lagerstabilität als die unter b) erhaltene Lösung auf.

e) Arbeitet man genau wie im obigen Beispiel beschrieben, verwendet jedoch den Presskuchen des Rohfarbstoffes, ohne ihn durch Umkehr-Osmose zu entsalzen, so erhält man eine Farbstoffpräparation, welche eine wesentlich geringere Lagerstabilität besitzt.

10

Beispiel 2

a) 10 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel

c) 10 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der in Beispiel 2a angegebenen Formel werden mit 25 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 12,9 % (Salzgehalt 3,15 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie im Beispiel 2a beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert.

d) 94 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 2,0 Teilen Na_2HPO_4 , 0,4 Teilen KH_2PO_4 und 3,6 Teilen Wasser versetzt. Die erhaltene dünnflüssige Flüssigformulierung nachfolgender Zusammensetzung mit einem pH-Wert von 7,3 weist eine noch bessere Lagerstabilität auf als die unter b) erhaltene Flüssigformulierung:

	26,3	Gew.-% Farbstoff
	2,0	Gew.-% Na_2HPO_4
	0,4	Gew.-% KH_2PO_4
	71,3	Gew.-% Wasser
<	0,01	Gew.-% NaCl

45

Beispiel 3

5 kg des trockenen Rohfarbstoffes der Formel

werden 90 l Wasser zugegeben und 90 l Permeat (Durchfluss ca. 15 l/h) entfernt. Die erhaltene Farbstofflösung (Salzgehalt 0,2 %) wird dann aufkonzentriert, indem man 24,7 l Permeat (Durchfluss ca. 12 l/h) entfernt. Man erhält 13,7 kg einer konzentrierten

Farbstofflösung mit 23,1 % Trockengehalt (<0,01 % Natriumchlorid).

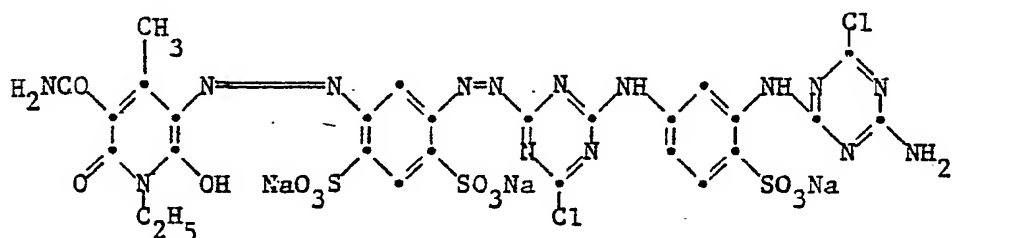
89 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 2,0 Teilen Na_2HPO_4 , 0,4 Teilen KH_2PO_4 und 8,6 Teilen Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unver-

ändert haltbare Flüssigformulierung folgender Zusammensetzung:

25,0	Gew.-% Farbstoff
2,0	Gew.-% Na_2HPO_4
0,4	Gew.-% KH_2PO_4
72,6	Gew.-% Wasser
< 0,01	Gew.-% NaCl
	(pH 7,3)

Beispiel 4

Verfährt man wie in Beispiel 3 beschrieben, aber unter Verwendung des Rohfarbstoffes der Formel



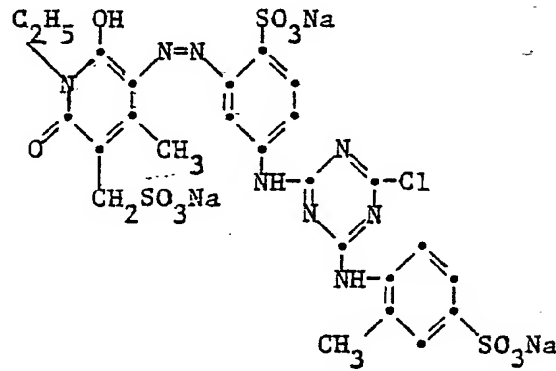
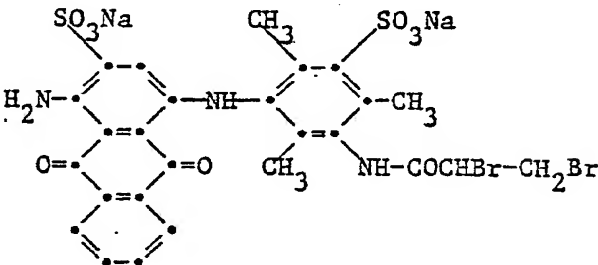
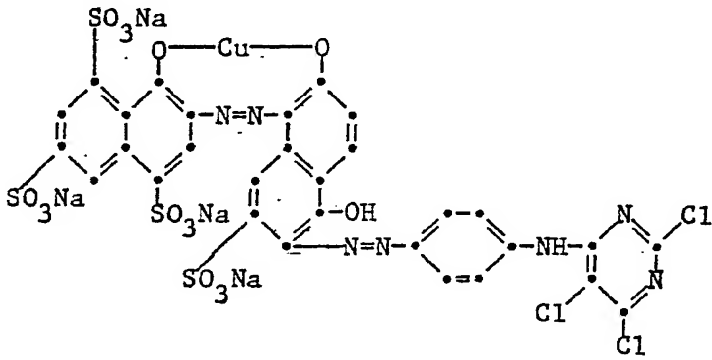
so erhält man ebenfalls ein Farbstoff-Konzentrat mit einem Inertsalzgehalt $\leq 1\%$. Die daraus hergestellte Formulierung der Zusammensetzung

25,0	Gew.-% Farbstoff
2,0	Gew.-% Na_2HPO_4
0,4	Gew.-% KH_2PO_4
72,6	Gew.-% Wasser
< 0,01	Gew.-% NaCl

ist dünnflüssig und während mehrerer Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert haltbar.

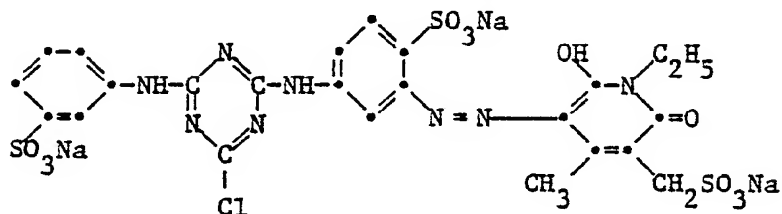
³⁰ Gleich gute Resultate erhält man, wenn als Rohfarbstoff eine Verbindung der in folgender Tabelle 1 angegebenen Formel eingesetzt wird:

Tabelle 1

Nr.	Farbstoff
4a	
4b	
4c	

Beispiel 5

10,2 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel



werden mit 30 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 12,1 % (Salzgehalt 2,85 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Bei der Entsalzung werden 60 l Wasser zugegeben und 60 l Permeat (Durchfluss ca. 24 l/h) entfernt. Die erhaltene Farbstofflösung (Salzgehalt 0,18 %) wird dann aufkonzentriert, indem man 25,5 l Permeat

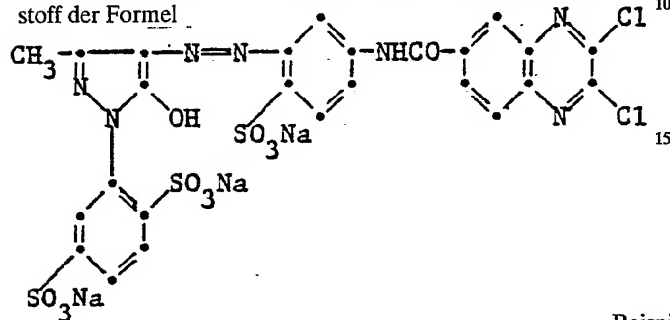
(Durchfluss ca. 20 l/h) entfernt. Man erhält 14,7 kg einer konzentrierten Farbstofflösung mit 25,3 % Trockengehalt (<0,1 % Natriumchlorid).

⁶⁵ 46,5 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 0,8 Teilen Na_2HPO_4 , 0,4 Teilen KH_2PO_4 und 52,3 Teilen Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$

unverändert haltbare Flüssigformulierung folgender Zusammensetzung:

11,8	Gew.-% Farbstoff
0,8	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
0,4	Gew.-% KH ₂ PO ₄
ca. 87	Gew.-% Wasser
< 0,05	Gew.-% NaCl
	(pH 7,0).

Wird an Stelle des oben genannten Farbstoffes ein Rohfarbstoff der Formel



eingesetzt, so erhält man ebenfalls ein Farbstoff-Konzentrat mit einem Gehalt an Natriumchlorid (Inertsalz) <0,5 %.

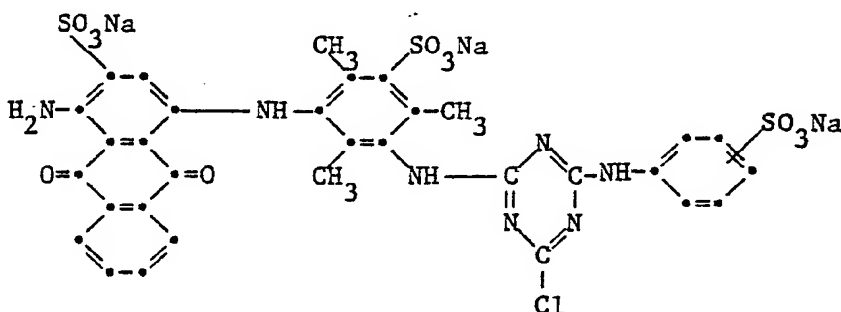
5 Die daraus hergestellte Flüssigformulierung hat folgende Zusammensetzung:

12,7	Gew.-% Farbstoff
0,8	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
0,4	Gew.-% KH ₂ PO ₄
ca. 86,1	Gew.-% Wasser
< 0,05	Gew.-% NaCl

Bei der Lagerung bei -10°C bis +40°C während 4 Wochen
15 ändert sich der Gehalt an Farbstoff nur wenig.

Beispiel 6

a) 45 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der Formel



[mit einem Trockengehalt von 16,0 % (Salzgehalt 1,74 %)] werden auf einer Anlage für Umkehr-Osmose in einer Stufe entsalzt und aufkonzentriert, wobei man 23,7 l Permeat entfernt. Man erhält 21,3 kg einer konzentrierten Farbstofflösung mit 30,1 % Trockengehalt (<0,78 % Natriumchlorid).

b) 89 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 1,6 Teilen Na₂HPO₄, 0,8 Teilen KH₂PO₄ und ca. 8,0 Teilen Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis +40°C unverändert haltbare Flüssigformulierung folgender Zusammensetzung:

27,8	Gew.-% Farbstoff
1,6	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
0,8	Gew.-% KH ₂ PO ₄
69,1	Gew.-% Wasser
ca. 0,7	Gew.-% NaCl
	(pH 7,0)

c) 45 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der in Beispiel 6a angegebenen Formel [mit einem Trockengehalt von 16,0 %

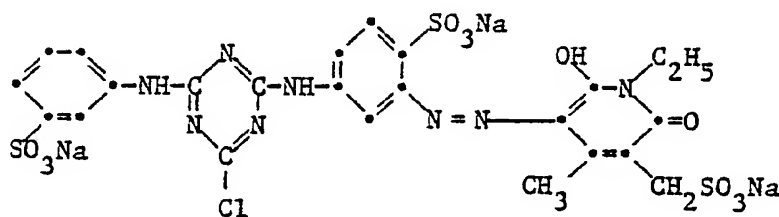
(Inertsalzgehalt 1,74 %)] werden auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie in Beispiel 6a beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert.

40 d) 89,7 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben, mit 2,0 Teilen Na₂HPO₄, 0,4 Teilen KH₂PO₄, 5 Teilen Caprolactam und ca. 3,0 Teilen Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige Flüssigformulierung mit noch besserer Lagerstabilität als die Flüssigformulierung erhalten unter b). Die nach d) erhaltene Flüssigformulierung weist folgende Zusammensetzung auf:

27,8	Gew.-% Farbstoff
50 2,0	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
0,4	Gew.-% KH ₂ PO ₄
5,0	Gew.-% Caprolactam
61,4	Gew.-% Wasser
ca. 0,7	Gew.-% NaCl
55 (pH 7,3)	

Beispiel 7

31 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der Formel



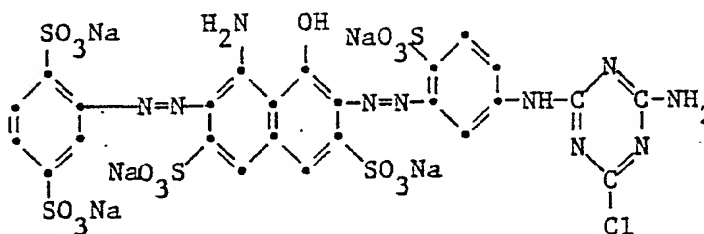
werden mit 14 kg Wasser verdünnt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 10,5 % (Salzgehalt 3,73 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Bei der Entsalzung werden 40 l Wasser zugegeben und 40 l Permeat (Durchfluss ca. 24 l/h) entfernt. Die erhaltene Farbstofflösung (Inertsalzgehalt 1,1 %) wird dann aufkonzentriert, indem man 33 l Permeat (Durchfluss ca. 20 l/h) entfernt. Man erhält 11,9 kg einer konzentrierten Farbstofflösung mit 25,5 % Trockengehalt (<0,03 % Natriumchlorid).

86,7 Teile der so erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 0,2 Teilen Na_2HPO_4 und 13,1 Teilen

Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert haltbare Flüssigformulierung folgender Zusammensetzung:

5	22,1 Gew.-% Farbstoff
	0,2 Gew.-% Na_2HPO_4
ca.	77,7 Gew.-% Wasser
<	0,02 Gew.-% NaCl

10 Beispiel 8
9,6 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel



werden mit 25 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 10,9 % (NaCl-Gehalt 2,24 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose, wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Die Umkehr-Osmose wird bei pH 7,2, 20°C und einem Druck von 25 bar in zwei Stufen durchgeführt:

a) Entsalzung

Nach der Zugabe von 30 l Wasser und anschließender Entfernung von 30 l Permeat (Durchfluss ca. 13 l/h), erhält man eine Farbstoffsuspension mit einem Salzgehalt von 0,73 %.

b) Aufkonzentrierung

Nach der Entsalzung werden noch 21,9 l Permeat entfernt. Man erhält 12,7 kg einer konzentrierten Farbstoffsuspension mit 20,8 % Trockengehalt (0,06 % Natriumchloridgehalt).

c) 48,1 Teile der unter b) erhaltenen Farbstoffsuspension werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 0,8 Teilen Na_2HPO_4 und 0,4 Teilen KH_2PO_4 versetzt und mit 50,7 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert haltbare Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 7,0 folgender Zusammensetzung:

	10,0 Gew.-% Farbstoff
	0,8 Gew.-% Na_2HPO_4
	0,4 Gew.-% KH_2PO_4
ca.	88,7 Gew.-% Wasser
<	0,1 Gew.-% NaCl

d) 76 Teile der unter b) erhaltenen Farbstoffsuspension werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 1,6 Teilen Na_2HPO_4 und 0,8 Teilen KH_2PO_4 versetzt und mit 15 Teilen Caprolactam (als Lösungsvermittler) und 6,6 Teilen Wasser verdünnt.

Man erhält eine Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 25 6,9 folgender Zusammensetzung:

	15,8 Gew.-% Farbstoff
	15,0 Gew.-% Caprolactam
	1,6 Gew.-% Na_2HPO_4
30	0,8 Gew.-% KH_2PO_4
ca.	66,8 Gew.-% Wasser
<	0,05 Gew.-% NaCl

e) 76 Teile der unter b) erhaltenen Farbstoffsuspension werden 35 unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 1,5 Teilen Borax und 0,6 Teilen KH_2PO_4 versetzt und mit 15 Teilen Caprolactam (als Lösungsvermittler) und 6,9 Teilen Wasser verdünnt.

Man erhält eine Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 40 8,0 folgender Zusammensetzung:

	15,8 Gew.-% Farbstoff
	15,0 Gew.-% Caprolactam
	1,5 Gew.-% Borax
	0,6 Gew.-% KH_2PO_4
45	ca. 67,1 Gew.-% Wasser
<	0,05 Gew.-% NaCl

Die entstandenen echten Lösungen sind dünnflüssig (ca. 8 cP bei 20°C Brookfield, Spindel Nr. 2) und während mehrerer 50 Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert haltbar (chemische und physikalische Lagerstabilität).

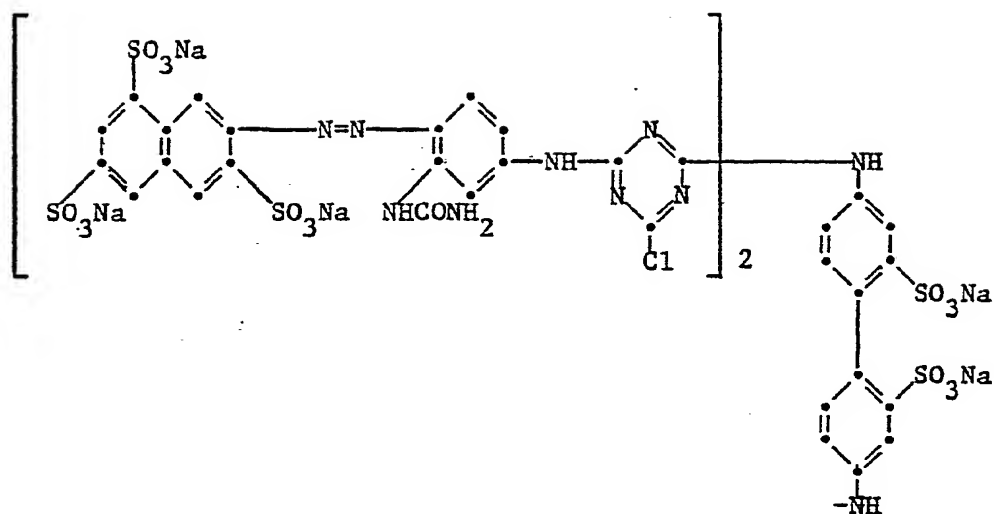
Beispiel 9

55 Wiederholt man das Verfahren des Beispiels 1 und geht von einem der Rohfarbstoffe der folgenden Formeln gemäss Tabelle 2 aus, so erhält man durch Umkehrosmose ebenfalls Farbstoffkonzentrate, deren NaCl-Gehalt in allen Fällen <1 % ist:

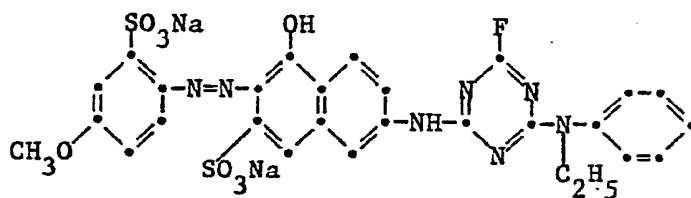
Tabelle 2

Nr.	Farbstoff
9a	
9b	
9c	
9d	
9e	

9f



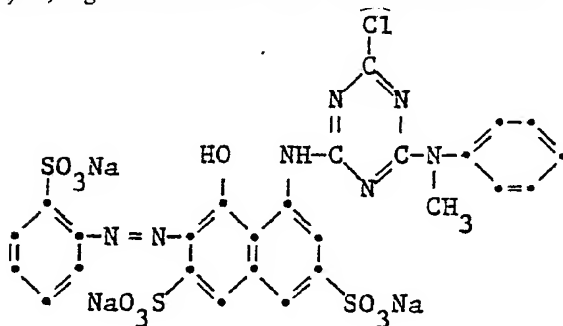
9g



Die daraus durch Zugabe von Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und Wasser hergestellten Flüssigformulierungen besitzen einen pH-Wert von 6,5–8, sind dünnflüssig und bleiben bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ während mehrerer Monate unverändert.

Beispiel 10

a) 10,5 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel



werden mit 35 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 11,8 % (Salzgehalt 0,9 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose in einer Stufe entsalzt und aufkonzentriert, wobei man 29 l Permeat entfernt. Man erhält 16,6 kg einer konzentrierten Farbstoffsuspension mit 29,8 % Trockengehalt (0,14 % Natriumchlorid).

b) 53,7 Teile der unter a) erhaltenen Farbstofflösung werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 0,8 Teilen Na_2HPO_4 und 0,4 Teilen KH_2PO_4 versetzt und mit 45 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer

Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert haltbare Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 7,0 folgender Zusammensetzung:

16,0	Gew.-% Farbstoff
0,8	Gew.-% Na_2HPO_4
0,4	Gew.-% KH_2PO_4
ca. 82,7	Gew.-% Wasser
0,1	Gew.-% NaCl

c) 61,2 Teile der unter a) erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 1,6 Teilen Na_2HPO_4 , 0,8 Teilen KH_2PO_4 , 10,0 Teilen Caprolactam und 26,4 Teilen Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert haltbare Flüssigformulierung folgender Zusammensetzung:

18,2	Gew.-% Farbstoff
1,6	Gew.-% Na_2HPO_4
0,8	Gew.-% KH_2PO_4
10,0	Gew.-% Caprolactam
69,4	Gew.-% Wasser
< 0,08	Gew.-% NaCl

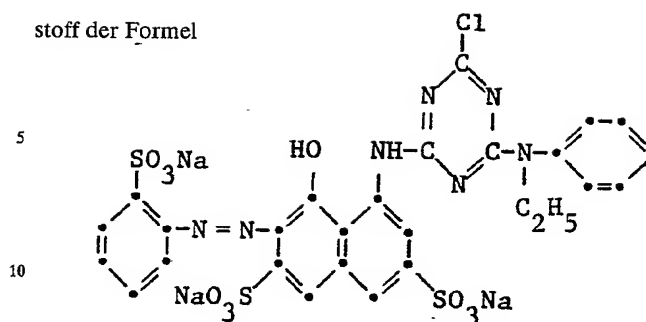
d) 61,2 Teile der unter a) erhaltenen Farbstofflösung werden wie im Beispiel 1 beschrieben mit 2,0 Teilen Na_2HPO_4 , 0,4 Teilen KH_2PO_4 , 10,0 Teilen Caprolactam und 26,4 Teilen Wasser versetzt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unverändert haltbare Flüssigfor-

mulierung folgender Zusammensetzung:

18,2 Gew.-% Farbstoff
 2,0 Gew.-% Na_2HPO_4
 0,4 Gew.-% KH_2PO_4
 10,0 Gew.-% Caprolactam
 69,4 Gew.-% Wasser
 < 0,08 Gew.-% NaCl
 (pH 7,4).

e) Wird an Stelle des oben genannten Farbstoffes ein Rohfarb-

stoff der Formel

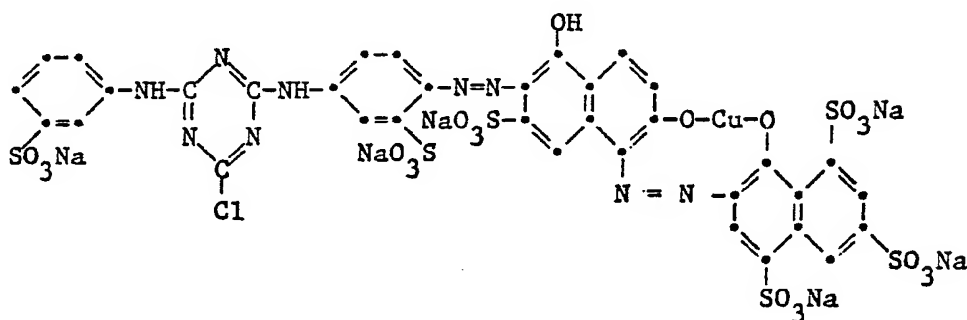


eingesetzt, so erhält man ebenfalls ein Farbstoff-Konzentrat mit einem Gehalt an Natriumchlorid (Inertsalz) 0,1%.

15

Beispiel 11

Wenn man analog den vorangegangenen Beispielen mit dem Rohfarbstoff der Formel



verfährt, so erhält man entsprechende Flüssigformulierungen folgender Zusammensetzung:

22,8 Gew.-% Farbstoff
 1,6 Gew.-% Na_2HPO_4
 0,8 Gew.-% KH_2PO_4
 ca. 10 Gew.-% Caprolactam
 ca. 64,8 Gew.-% Wasser
 < 0,01 Gew.-% NaCl

35 15,0 Gew.-% Farbstoff
 1,6 Gew.-% Na_2HPO_4
 0,8 Gew.-% KH_2PO_4
 ca. 82,6 Gew.-% Wasser
 < 0,01 Gew.-% NaCl

und

40 An Stelle des oben angegebenen Farbstoffes kann man auch die Rohfarbstoffe der in folgender Tabelle 3 angegebenen Formeln mit Hilfe der Umkehr-Osmose entsalzen und aufkonzentrieren:

Tabelle 3

Nr.	Farbstoff
11a	
11b	
11c	
11d	
11e	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Farbstoff
11f	
11g	
11h	
11i	
11k	
11l	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

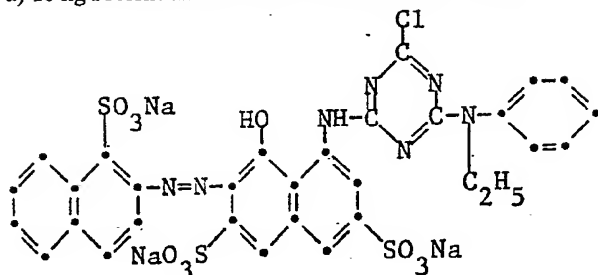
Nr.	Farbstoff
11m	
11n	
11p	
11q	
11r	

Die aus den Farbstoff-Konzentraten durch Zugabe von Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Wasser und gegebenenfalls ϵ -Caprolactam hergestellten Flüssigformulierungen sind

dünflüssig und verändern sich nach 4 Wochen bei -10°C bis $+40^\circ\text{C}$ unwesentlich.

Beispiel 12

a) 10 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel



werden mit 35 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 10,0 % (NaCl-Gehalt 1,23 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose, wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Die Umkehr-Osmose wird bei pH 7,2, 20°C und einem Druck von 25 bar durchgeführt.

Entsalzung und Aufkonzentrierung

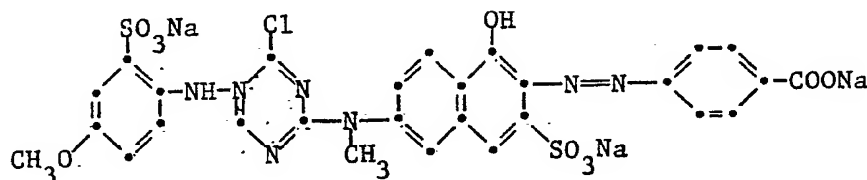
Nach der Zugabe von 20 l Wasser und anschließender Entfernung von 45 l Permeat erhält man 20 kg einer Farbstoffsuspension

16,4	Gew.-% Farbstoff
5,0	Gew.-% Caprolactam
1,7	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
0,3	Gew.-% KH ₂ PO ₄
76,6	Gew.-% Wasser
< 0,1	Gew.-% NaCl

20

Beispiel 13

a) 10 kg Presskuchen des Rohfarbstoffes der Formel



werden mit 25 kg Wasser angeschlämmt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 15,3 % (NaCl-Gehalt 1,24 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose, wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Die Umkehr-Osmose wird bei pH 7,2 20°C und einem Druck von 25 bar durchgeführt:

Entsalzung und Aufkonzentrierung

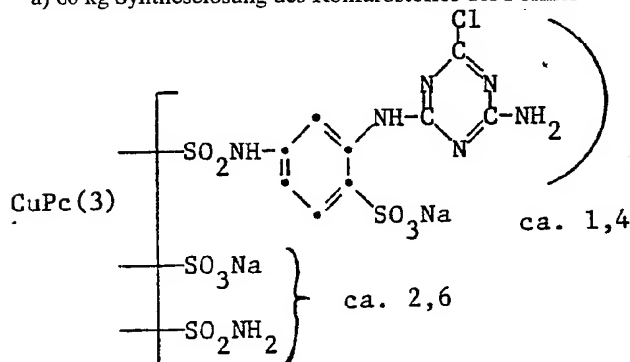
Nach der Zugabe von 10 l Wasser und anschließender Entfernung von 29 l Permeat erhält man 16 kg einer Farbstofflösung mit einem Trockengehalt von 29,7 % (0,1 % Natriumchlorid).

b) 88,0 Teile der unter a) erhaltenen Farbstofflösung werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 1,0 Teil Na₂HPO₄ versetzt und mit 11,0 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10°C bis +40°C unverändert haltbare Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 7,4 folgender Zusammensetzung:

26,2	Gew.-% Farbstoff
1,0	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
72,8	Gew.-% Wasser
< 0,1	Gew.-% NaCl

Beispiel 14

a) 60 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der Formel



mit einem Trockengehalt von 16,4 % (ca. 12,4 % Farbstoff und 4 % NaCl) werden auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie in Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Bei der Entsalzung werden 60 l Wasser zugegeben und 60 l Permeat entfernt. Die erhaltene Farblösung (Salzgehalt ca. 0,7 %) wird aufkonzentriert, indem man 35 l Permeat entfernt. Man erhält 25 kg einer konzentrierten Farbstofflösung mit 29,0 % Trockengehalt (0,12 % NaCl).

b) 62,1 Teile der unter a) erhaltenen Farbstofflösung werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 1,6 Teilen Na₂HPO₄ und 0,8 Teilen KH₂PO₄ versetzt und mit 35,5 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 7,1 folgender Zusammensetzung:

18,0	Gew.-% Farbstoff
1,6	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
0,8	Gew.-% KH ₂ PO ₄
79,6	Gew.-% Wasser
< 0,1	Gew.-% NaCl

50

Die entstandene echte Lösung ist dünnflüssig und während mehrerer Monate bei -10°C bis +40°C unverändert haltbar.

c) 86,2 Teile der unter a) erhaltenen Farbstofflösung werden unter Rühren bei 40°C innerhalb von 10 min mit 2,0 Teilen Na₂HPO₄ und 0,4 Teilen KH₂PO₄ versetzt und mit 10 Teilen Caprolactam und 1,4 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 7,3 folgender Zusammensetzung:

25,0	Gew.-% Farbstoff
2,0	Gew.-% Na ₂ HPO ₄
0,4	Gew.-% KH ₂ PO ₄
10,0	Gew.-% Caprolactam
62,6	Gew.-% Wasser
< 0,1	Gew.-% NaCl

65

Die entstandene echte Lösung ist dünnflüssig und während mehrerer Monate bei -10°C bis +40°C unverändert haltbar.

d) 55 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der unter a) angegebenen Formel werden mit 5 kg Wasser verdünnt. Die erhaltene Suspension mit einem Trockengehalt von 16,4 % (NaCl-Gehalt 4,0 %) wird auf einer Anlage für Umkehr-Osmose, wie in Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Die Umkehr-Osmose wird bei pH 7,2, 20° C und einem Druck von 25 bar in zwei Stufen durchgeführt.

Entsalzung

Nach der Zugabe von 60 l Wasser und anschliessender Entfernung von 60 l Permeat erhält man eine Farbstoffsuspension mit einem Salzgehalt von 0,7 % NaCl.

Aufkonzentrierung

Nach der Entsalzung werden noch 35 l Permeat entfernt. Man erhält 25 kg einer konzentrierten Farbstoffsuspension mit 29,0 % Trockengehalt (0,12 % Natriumchloridgehalt).

e) 92,0 Teile der unter d) erhaltenen Farbstoffsuspension werden unter Rühren bei 40° C innerhalb von 10 min mit 1,0 Teil $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 0,4 Teilen KH_2PO_4 versetzt und mit 4 Teilen Caprolactam (als Lösungsvermittler) und 2,6 Teilen Wasser verdünnt. Man erhält eine dünnflüssige, während mehrerer Monate bei -10° C bis +40° C unverändert haltbare Flüssigformulierung mit einem pH-Wert von 8,0 folgender Zusammensetzung:

26,7	Gew.-% Farbstoff
4,0	Gew.-% Caprolactam
1,0	Gew.-% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
0,4	Gew.-% KH_2PO_4
67,9	Gew.-% Wasser
< 0,1	Gew.-% NaCl

Beispiel 15

a) Eine Stammverdickung wird wie folgt zubereitet:

500	kg einer 5%igen Na-Alginatlösung von hoher Viskosität werden mit
125	kg Harnstoff
12,5	kg Na-Salz der Nitrobenzolsulfonsäure
75	kg einer 25%igen Sodalösung und
287,5	kg Wasser

in einem Behälter mittels eines Rührwerkes gut durchmischt.

b) In 800 g dieser Stammverdickung werden nun manuell 200 g der flüssigen Formulierung des im Beispiel 2 angegebenen Reaktivfarbstoffes eingerührt. Man erhält eine gebrauchsfertige homogene Druckfarbe. Mit einem Teil dieser Druckfarbe wird ein Gewebe aus mercerisierter, gebleichter Baumwolle bedruckt.

Vom Rest der Druckfarbe werden 20 g abgewogen und wiederum manuell mit 980 g der obigen Stammverdickung vermischt und damit ebenfalls ein Gewebe aus mercerisierter, gebleichter Baumwolle bedruckt.

Nach dem Trocknen werden die beiden Drucke in gesättigtem Wasserdampf fixiert und anschliessend in kaltem und heissem Wasser gespült.

Es resultieren vom ersten Druck ein farbstarkes, brillantes und egales Farbmotiv, vom zweiten Druck ein pastellfarbenes, absolut sprickelfreies und egales Motiv.

Beispiel 16

Eine Stammverdickung wird wie folgt zubereitet:

37,5 g einer 12,5%igen wässrigen Lösung eines Kondensationsproduktes aus 1 % Hexamethyldiisocyanat und 99 % des Adduktes aus 1 Mol Oleylalkohol und 80 Mol Äthylenoxid,

125	g Harnstoff
282	g Wasser
75	g 25%iger Sodalösung werden vorgelegt und
218	g Siedegrenzenbenzin (120–180° C) unter einem hochtourigen Rührer langsam emulgiert. Anschliessend werden
5 12,5	g Na-Salz der Nitrobenzolsulfonsäure und
250	g einer 5%igen Na-Alginat-Lösung zugegeben.

Mit 800 g dieser Stammverdickung wird nun gleich wie im Beispiel 15a) angegeben, verfahren. Man erhält ebenfalls Textildrucke gleich guter Qualität.

Beispiel 17

Analog Beispiel 15 wird folgende Stammverdickung zubereitet:

1248	g Wasser
25 160	g Harnstoff
32	g Na-Bicarbonat
16	g Na-Salz der Nitrobenzolsulfonsäure werden unter einem mässig schnellen Rührer vorgelöst, resp. dispergiert.

Anschliessend werden unter weiterem Rühren 144 g eines Verdickungsmittels aus quellbaren, nichtionischen, vernetzten Polymerisaten mit einem MG von $5-15 \cdot 10^6$, wie in der Britischen Patentanmeldung Nr. GB 2017 159A beschrieben, zugegeben, welche sich im wesentlichen in Wasser nicht lösen, die durch Polymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren unter Zugabe geringer Mengen Vernetzungsmittel hergestellt wurden. Verfährt man mit 800 g dieser Stammverdickung wie in Beispiel 15a) angegeben, unter Verwendung der Formulierung aus Beispiel 5 oder Beispiel 8, so erhält man Druckpasten, die sich hervorragend zum Bedrucken von Cellulose-Fasermaterial eignen.

Beispiel 18 (Färbevorschrift)

a) 120 Teile des gemäss Beispiel 2 erhaltenen flüssigen Farbstoffpräparates werden in 1000 Teilen Wasser gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird ein zur Erhöhung der Netzfähigkeit gut vorbehandeltes Baumwollgewebe bei Raumtemperatur imprägniert, so dass es um ca. 70 % seines Gewichtes zunimmt, und dann getrocknet.

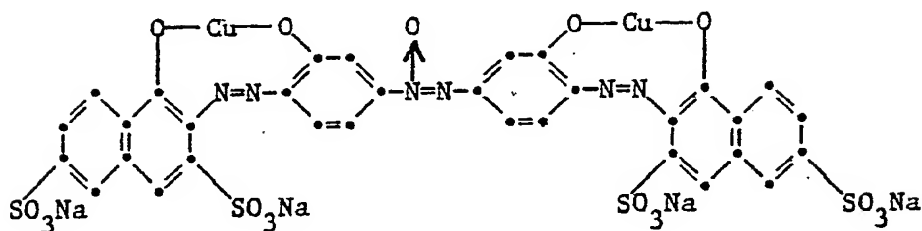
Danach imprägniert man das Gewebe mit einer 20° C warmen Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxid und 250 g Natriumchlorid enthält, quetscht auf ca. 80 % Gewichtszunahme ab, dampft die Färbung während 60 sek bei 102° C, spült, seift während einer Viertelstunde in einer 0,3%igen kochenden Lösung eines ionenfreien Waschmittels, spült (heiss und kalt) und trocknet.

Man erhält eine egale braune Färbung mit guten Echtheiten.

b) Verwendet man anstelle der 120 Teilen des gemäss Beispiel 2 erhaltenen flüssigen Farbstoffpräparates 150 Teile des gemäss Beispiel 6 erhaltenen flüssigen Farbstoffpräparates und ansonsten verfährt wie unter a) beschrieben, so erhält man eine egale brillante blaue Färbung mit guten Echtheiten.

Beispiel 19

42 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der Formel



mit einem Trockengehalt von 8,3 % (ca. 6,4 % Farbstoff und 1,9 % NaCl) werden auf einer Anlage für Umkehr-Osmose (0,84 m² Membranfläche), die wie in Beispiel A beschrieben, hergestellt wurde und die einen «Cut-off-level» von 500 besitzt, entsalzt und aufkonzentriert. Die Umkehr-Osmose wird bei pH 6,5–7,5, 20°C und einem Druck von 25 bar in zwei Stufen durchgeführt.

a) Entsalzung

Nach der Zugabe von 40 l Wasser und anschließender Entfernung von 40 l Permeat (mittlere Durchflussmenge ca. 20 l/h), erhält man eine Farbstofflösung mit einem Elektrolytgehalt von 0,7 %.

b) Aufkonzentrierung

Nach der Entsalzung werden noch 30,5 l Permeat (mittlere Durchflussmenge ca. 12 l/h) entfernt. Man erhält 11,5 kg einer

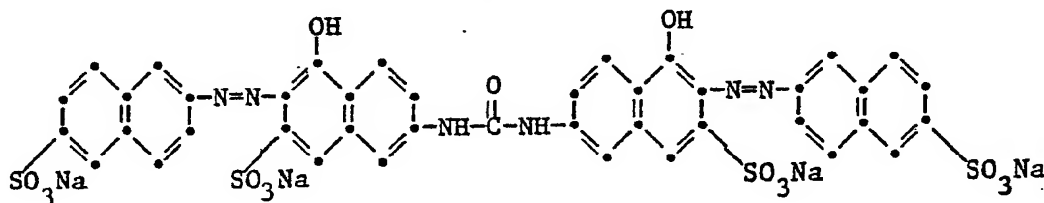
konzentrierten Farbstofflösung mit 22,5 % Trockengehalt, deren 15 Natriumchloridgehalt 0,3 % beträgt.

Nach Einstellung der so erhaltenen konzentrierten Farbstofflösung auf einen Farbstoffgehalt von 18 % durch Zugabe von Wasser erhält man eine Flüssigformulierung mit geringem Salzgehalt (<0,2 % NaCl), die im Temperaturbereich bei –10°C bis +40°C während mehrerer Monate stabil ist. Diese Formulierung weist folgende Zusammensetzung auf:

	18	Gew.-% Farbstoff
25 ca.	82	Gew.-% Wasser
<	0,2	Gew.-% NaCl

Beispiel 20

44 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der Formel



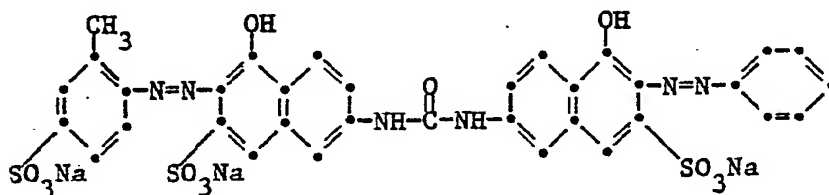
mit einem Trockengehalt von 8,6 % (ca. 5,9 % Farbstoff und 2,7 % NaCl) werden auf einer Anlage für Umkehr-Osmose wie im Beispiel 19 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Bei der Entsalzung werden 80 l Wasser zugegeben und 80 l Permeat entfernt. Die erhaltene Farblösung (Salzgehalt ca. 0,4 %) wird dann aufkonzentriert, indem man 29,5 l Permeat entfernt. Man erhält 14,5 kg einer konzentrierten Farbstofflösung mit 18,0 % Trockengehalt. Diese dünnflüssige, während mehrerer Monate

40 bei –10°C bis +40°C unverändert haltbare Flüssigformulierung weist folgende Zusammensetzung auf:

	18	Gew.-% Farbstoff
ca.	82	Gew.-% Wasser
45	0,1	Gew.-% NaCl

Beispiel 21

21 kg Syntheselösung des Rohfarbstoffes der Formel



mit einem Trockengehalt von 8,1 % (NaCl-Gehalt 2,75 %) werden auf einer Anlage für Umkehr-Osmose, wie im Beispiel 19 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert.

a) Entsalzung

Nach der Zugabe von 30 l Wasser und anschließender Entfernung von 30 l Permeat erhält man eine Farbstoffsuspension mit einem Salzgehalt von ca. 0,45 %.

b) Aufkonzentrierung

60 Nach der Entsalzung werden noch 12,5 l Permeat entfernt. Man erhält 8,5 l einer konzentrierten Farbstofflösung. Diese dünnflüssige, während mehrerer Monate bei –10°C bis +40°C unverändert haltbare Flüssigformulierung weist folgende Zusammensetzung auf:

	13	Gew.-% Farbstoff
ca.	87	Gew.-% Wasser
65	0,1	Gew.-% NaCl

Beispiele 22 bis 26

Wiederholt man das Verfahren gemäss den vorherigen Beispielen unter Verwendung der Syntheselösung eines der Rohfarbstoffe der in der Spalte II angegebenen Formeln der folgen-

den Tabelle 4, so erhält man durch Umkehr-Osmose ebenfalls Farbstoff-Konzentrate, deren NaCl-Gehalt in allen Fällen <1 % ist. Die Konzentration des Farbstoffes in den erhaltenen Konzentraten wird in der Spalte III angegeben.

5

Tabelle 4

I Beispiel-Nr.	II Farbstoff	III Konzentration
22		ca. 18 %
23		ca. 14 %
24		ca. 17 %
25		ca. 18 %
26		ca. 17 %

Beispiel 27: Druckpapier

800 kg Sulfatcellulose gebleicht und 200 kg Sulfitcellulose gebleicht werden in der angelieferten Form in einen Pulper, in dem 14 m³ Fabrikationswasser vorgelegt sind, eingetragen und bis zur Stippenfreiheit aufgeschlagen. Der Aufschlagvorgang benötigt 30 min. Anschliessend wird der aufgeschlagene Zellstoff

in eine Ableerbütte überführt. Aus der Ableerbütte wird die Zellstoffsuspension mit Stoffmühlen auf einen Mahlgrad von 25° SR gemahlen und gelangt anschliessend in eine Mischbütte. In der Mischbütte erfolgen als weitere Zusätze 250 kg Kaolin Ia (als Füllstoff) sowie 0,1 bis 0,05 % der Farbstoff-Formulierung gemäss Beispiel 19, berechnet auf atro Faser. Nach 15 min

Aufziehzeit werden 2 % Harzleim, berechnet auf atro Cellulose sowie nach 10 min 4 % Alaun, berechnet auf atro Cellulose, zugefügt. Dieser Papierstoff gelangt über den üblichen Prozessablauf auf die Papiermaschine. Man erhält ein blau gefärbtes Druckpapier.

Beispiel 28: Tissuepapier

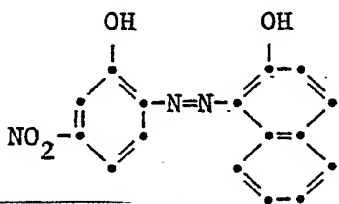
1000 kg Sulfatcellulose gebleicht werden in der angelieferten Form in einen Pulper, in dem 14 m³ Fabrikationswasser vorgelegt sind, eingetragen und bis zur Stippenfreiheit aufgeschlagen. Der Aufschlagvorgang benötigt 30 min. Anschliessend wird der aufgeschlagene Stoff in eine Ableerbütte überführt. Aus der Ableerbütte wird der Zellstoff mit Stoffmühlen auf einen Mahlgrad von 25°SR gemahlen und gelangt anschliessend in eine Mischbütte. In der Mischbütte erfolgt die Zugabe von 0,1 bis 0,05 % Farbstoff-Formulierung gemäss Beispiel 19, bezogen auf atro Faser. Nach 15 min Aufziehzeit gelangt dieser Papierstoff über den üblichen Prozessablauf auf die Papiermaschine. Man erhält ein blau gefärbtes Tissuepapier.

Beispiel 29: Leimpresse-Applikation

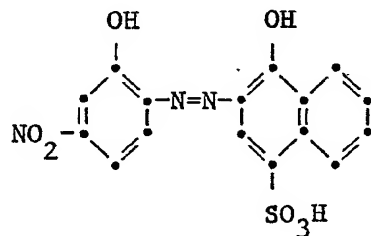
In 1000 l einer 10%igen wässrigen, anionischen Stärkelösung (lösliche Stärke, die oxydativ aufgeschlossen ist) werden 5 kg Farbstoff in Form einer wässrigen Formulierung gemäss Beispiel 19 gelöst und via Leimpresse auf eine Papierbahn appliziert. Der Auftrag obiger Lösung beträgt 1,5 g/m² atro je Seite. Man erhält ein blau gefärbtes Papier.

Beispiel 30

Die Syntheselösung bzw. -suspension des 1:2-Chromkomplexes, entsprechend 1 Mol des Farbstoffes der Formel



und 1 Mol des Farbstoffes der Formel



zu 1 Mol Chrom, mit einem Trockengehalt von 10 bis 15 % an Rohfarbstoff, enthaltend ca. 15 % NaCl und ca. 20 % Na₂SO₄, berechnet auf den Rohfarbstoff, wird wie im Beispiel 1 beschrieben, entsalzt und aufkonzentriert. Die erhaltene dünnflüssige Lösung (vereinzelte Partikel von einer Durchschnittsgrösse 1–2 µm) mit einem Trockengehalt von 32,5 % (entsprechend einer Farbstärke von fast 90 %) weist nur noch einen geringen Restgehalt an Salz auf (0,8 % NaCl, 2 % Na₂SO₄, bezogen auf den durch Umkehr-Osmose gereinigten Farbstoff). Die Farbstärke der Lösung hat sich gegenüber der Ausgangslösung um ca. 300 % erhöht.

Diese konzentrierte Lösung ist mehrere Monate bei Temperaturen zwischen –10°C und +30°C lagerstabil. Nach sechsmonatiger Lagerung sind keine Anzeichen für Rekristallisation sichtbar.

Beispiel 31

Die Syntheselösung bzw. -suspension des Misch-Chromkomplex-Farbstoffes C.I. Acid Black 52 (No. 15711) mit einem Trockengehalt zwischen 15 und 20 % an Rohfarbstoff, enthaltend ca. 5 % NaCl und weniger als 3 % Na₂SO₄, berechnet auf den Rohfarbstoff, wird nach Zugabe von ca. 8 % bezogen auf den Rohfarbstoff, eines Dispergators (Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt-Natriumsalz) auf einer Anlage für Umkehr-Osmose (0,84 m² Membranfläche), die wie in der DE-OS 3035 134 beschrieben, hergestellt wurde und die einen «Cut-off-level» von ca. 500 besitzt, entsalzt und aufkonzentriert.

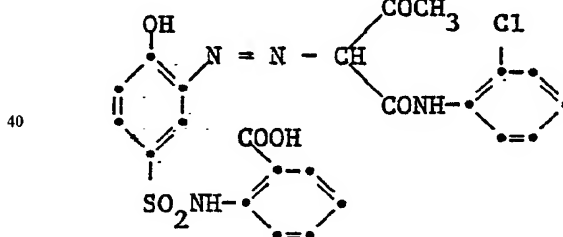
Man erhält eine dünnflüssige, konzentrierte wässrige Lösung (nur vereinzelte Partikel der Grösse <1 µm vorhanden), welche einen Trockengehalt von ca. 35 % (entsprechend einer Farbstärke von 80 %) enthält, welcher einen sehr geringen Salzgehalt aufweist (0,4 % NaCl, 1,5 % Na₂SO₄, bezogen auf den durch Umkehr-Osmose gereinigten Farbstoff). Die Farbstärke der Lösung hat sich gegenüber der Ausgangslösung um ca. 100 % erhöht.

Wird die Aufkonzentration und Entsalzung durch Behandlung auf der Anlage für Umkehr-Osmose bis zum Erreichen einer Farbstärke von ca. 95 % fortgesetzt, so weist die erhaltene Flüssigformulierung einen Trockengehalt von ca. 40 % auf (0,1 % NaCl, 0,6 % Na₂SO₄ bezogen auf den durch Umkehr-Osmose gereinigten Farbstoff).

Diese konzentrierte Lösung ist mehrere Monate bei Temperaturen zwischen –10°C bis +30°C lagerstabil. Nach einmonatiger Lagerung setzt sich lediglich eine geringe Menge eines weichen, gut aufrührbaren Sediments ab.

Beispiel 32

Die Syntheselösung bzw. -suspension des 1:2-Kobaltkomplexes des Farbstoffes der Formel



mit einem Trockengehalt von 15 bis 20 % an Rohfarbstoff, enthaltend ca. 12 % NaCl und ca. 9 % Na₂SO₄, berechnet auf den Rohfarbstoff, wird nach Zugabe von ca. 10 %, bezogen auf den Rohfarbstoff, eines Dispergators (Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt-Natriumsalz), wie im Beispiel 31 beschrieben, durch Umkehr-Osmose entsalzt und aufkonzentriert.

Man erhält eine dünnflüssige, konzentrierte, echte wässrige Lösung, welche einen Trockengehalt von ca. 30 % besitzt (entsprechend einer Farbstärke von ca. 35 %). D. h. es hat eine Farbstärkeerhöhung durch Umkehr-Osmose um ca. 60 % stattgefunden. Der Rest-Salzgehalt beträgt nur noch 0,2 % NaCl und 1,7 % Na₂SO₄, bezogen auf den durch Umkehr-Osmose gereinigten Farbstoff.

Diese konzentrierte Lösung ist mehrere Monate bei Temperaturen zwischen –10°C und +30°C lagerstabil. Nach sechsmonatiger Lagerung sind keine Anzeichen für Rekristallisation sichtbar.

Beispiel 33: Färbvorschrift für Polyamid

100 Teile Polyamidstrickgarn werden bei 50°C in ein Färbbad eingeführt, das auf 4000 Teile Wasser 5 Teile des Farbstoffpräparates des Beispiels 30, 3 Teile Ammoniumsulfat und 2 Teile eines

Egalisierhilfsmittels enthält. Die Flotte wird im Verlaufe von 45 min zum Sieden gebracht und während weiteren 45 min bei Kochtemperatur gehalten. Darauf wird das Färbegut herausgenommen, mit warmem und kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Man erhält ein marineblaugefärbtes Polyamid mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 34: Färbvorschrift für Wolle
100 Teile Wollstrickgarn werden bei 50° C in ein Färbebad

eingeführt, das auf 4000 Teile Wasser 5 Teile des Farbstoffpräparates des Beispiels 30, 2 Teile Essigsäure 80 % und 1 Teil eines Egalisierhilfsmittels enthält. Die Flotte wird im Verlaufe von 45 min zum Sieden gebracht und während weiteren 45 min bei 5 Kochtemperatur gehalten. Darauf wird das Färbegut herausgenommen, mit warmem und kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Man erhält eine marineblau gefärbte Wolle mit guten Echtheitseigenschaften.